

Plán standardizace – Program rozvoje metrologie 2017

Zpráva pro závěrečnou oponenturu úkolu

Číslo úkolu: VII/7/17

**Název úkolu: Nejistoty měření ukazatelů odpadu
včetně vzorkování**

**Zadavatel: Česká republika – Úřad pro technickou normalizaci, metrologii
a státní zkušebnictví, organizační složka státu**

Řešitel: CSLab spol. s r.o., Bavorská 855, 155 00 Praha 5

Vypracovala: Ing. Alena Nižnanská

Nižnanská

podpis

Datum: 16. listopadu 2017

Rozdělovník: 1x ÚNMZ

1x CSLab spol. s r.o.

2x oponenti úkolu - Doc. Ing. Zbyněk Plzák, CSc., Ing. Jan Tichý

Výtisk č. 1

1. OBSAH

1. Obsah	2
1.1. Seznam použitých zkratk	2
2. Úvod	3
3. Popis řešeného úkolu	4
4. Provedení experimentu	10
4.1. Mezilaboratorní porovnání	13
4.2. Experiment	13
4.3. Zpracování výsledků z mezilaboratorního porovnání	13
5. Dosažené výsledky	14
6. Závěr	21
7. Literatura	23
8. Přílohy	24
Příloha 3 - Validace softwaru	
Příloha 4 - Fotodokumentace – Skládka Čáslav	
Příloha 5 - Vyhodnocení PT - PT/S/Od/1/2017, PT/CHA/6/2017, PT/CHA/1a7/2017	
Příloha 6 - Grafická část	
Příloha 7 - Certifikát METRANAL	
Příloha 8 - Výsledky PT/CHA/6/1a7/2013 - 2017	

1. 1 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

PT	zkoušení způsobilosti
KV	kontrolní vzorek
RM	referenční vzorek
CTS	mezilaboratorní porovnávání odběrů
SPT	zkoušení způsobilosti pro odběr vzorků
RANOVA	robustní analýza rozptylu
ANOVA	analýza rozptylu
EQA	externí prokazování kvality
OS	odběrová skupina
PCB	polychlorované bifenyly
PAU	polyaromatické uhlovodíky
EOX	extrahovatelné organicky vázané halogeny
DOC	rozpuštěný organický uhlík

2. ÚVOD

Problematika odhadu nejistot měření odpadu se v posledním období dostala do popředí zájmu zkušebních laboratoří. Důvodem jsou především požadavky akreditačních orgánů, legislativy a zákazníků.

Nejistoty měření budou ještě aktuálnější pro zkušební laboratoře s revizí normy ISO/IEC 17025 Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří, ve které bude kladen důraz na vyhodnocování a přezkoumávání nejistoty měření i pro vzorkovací proces.

Současný stav v laboratořích není uspokojivý, nejistoty uváděné laboratoří nezahrnují nejistoty odběru vzorku a nerespektují vliv koncentrační úrovně zájmového analytu. Validační studie by pro každou laboratoř znamenala značné finanční i časové náklady a zahrnovala by pouze vnitro laboratorní experiment. Nemalé problémy jsou i v oblasti využití nejistot ze strany správních orgánů, kdy nejistota je v mnoha případech chápána zcela nedostatečně a není využíváno reálných hodnot nejistot.

Úkol Programu rozvoje metrologie 2017 se zabývá hodnocením a přezkoumáním nejistoty reálně dosahovaných nejistot měření a odhadem cílových nejistot u ukazatelů odpadu, a to včetně vzorkování. Úkol navazuje na realizovaný úkol PRM č. VIII/7/13 a je rozšířen o nově sledované ukazatele v návaznosti na nové právní předpisy, o distribuci certifikovaného referenčního materiálu odpadu, aby bylo možné zajistit metrologickou návaznost zkoušení způsobilosti (PT), a o distribuci kontrolního homogenního vzorku z místa konání experimentu k identifikaci chyb vzorkování.

Výsledkem úkolu je doplnění souboru experimentálních stanovení prováděných v posledních letech a stanovení reálné celkové nejistoty včetně nejistoty vzorkování a analytického stanovení. Tím, že se každého experimentu (PT) účastní více laboratoří, je zajištěna robustnost stanovení celkové nejistoty.

Řešení tohoto úkolu si vyžadovala nová legislativa v oblasti životního prostředí, a to zákon č. 223/2015 Sb. o odpadech, vyhláška č. 94/2016 Sb. o hodnocení nebezpečných vlastností a nová vyhláška č. 387/2016, kterou se mění vyhláška č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu.

Vyhláška č. 387/2016 vyšla 21. listopadu 2016 a oproti připravovanému návrhu této vyhlášky, ze kterého se vycházelo při zadání úkolu do Programu rozvoje metrologie na rok 2017, došlo ke změnám vybraných ukazatelů. Tato změna neměla vliv na rozsah zadání plnění tohoto úkolu.

V souladu s plánem byly vybrány ukazatele:

- a) Pevný odpad: arzen, kadmium, chrom celkový, rtuť, nikl, olovo, vanad, **nové ukazatele v úkolu** - měď, zinek, kobalt, baryum, beryllium, dále polychlorované bifenyly (PCB), uhlovodíky C10 – C40, polyaromatické uhlovodíky (PAU), extrahovatelné organicky vázané halogeny (EOX)
- b) Vodný výluh: DOC, fenolový index, chloridy, fluoridy, sírany, arsen, baryum, kadmium, chrom celkový, měď, rtuť, nikl, olovo, antimon, selen, zinek, molybden, rozpuštěné látky, pH.

Pro metodiku odhadu nejistot vzorkování a zpracování výsledků využíváme mezinárodních dokumentů [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7]].

Výsledky úkolu bude možné využít:

1. Při tvorbě a revizi právních předpisů.
2. Ke sjednocení nejistot zkušebních laboratoří v souladu s připravovanou revizí normy pro zkušební laboratoře a novou legislativou v oblasti odpadu.
3. Pro stanovení maximální nejistoty ukazatelů v odpadu pro limitní hodnoty.

4. Pracovníci státní správy mohou výsledky použít při svých rozhodování s limitními hodnotami.

3. POPIS ŘEŠENÍ ÚKOLU

Pojem nejistota měření a základní principy definují dokumenty GUM [4] a [5], které se opírají o platnou teorii a poskytují ucelenou a použitelnou metodu vyhodnocení nejistoty měření.

V současnosti existují dva hlavní přístupy k odhadům nejistoty [1]. První z nich, nazývaný jako empirický (experimentální, retrospektivní či shora – dolů – níže označen B1, B2 B3), opakuje do jisté míry celý proces měření pro získání přímého odhadu nejistoty finálního výsledku měření. Druhý z nich (níže označen A), většinou nazývaný jako modelový (teoretický, prediktivní či zdola - nahoru), má za cíl kvantifikovat všechny zdroje nejistoty odděleně a zkombinovat je za pomoci daného modelu. Oba přístupy se vzájemně nevylučují a lze je v případě potřeby úspěšně aplikovat společně za účelem studování jednoho měřicího systému.

Empirické přístupy jsou tedy založené na vnitrolaboratorních a mezilaboratorních sledováních výkonnosti zkušebních postupů. Typickými údaji používanými u těchto postupů jsou preciznost a vychýlení, získávané z výstupů vnitrolaboratorních validací, řízení kvality, mezilaboratorních validací zkušebních metod nebo ze zkoušení způsobilosti. Je důležité pochopit, že ostatní dále uváděné přístupy jsou rovnocenné přístupu modelováním a že občas vedou k výstižnějším (reálnějším) vyhodnocení nejistoty. Tyto přístupy vycházejí z dlouhodobých praktických zkušeností a odrážejí obvyklou praxi. Použití alternativních postupů se více přibližuje reálné matici analyzované v laboratořích. Nevýhodou těchto přístupů je obtížnější stanovení vztažné hodnoty a tím dodržení odpovídající metrologické návaznosti.

Přehled stanovení nejistot [2]:

A. Přístup modelováním

Přístup pro vyhodnocení nejistoty modelováním je popsán v dokumentech [4] a [5]. Modelování postupu měření může být neuskutečnitelné z ekonomických nebo jiných důvodů.

B1. Přístup s vnitrolaboratorní validací

Hlavní zdroje variability výsledků měření je možné často stanovit v rámci validační studie. Odhady vychýlení, opakovatelnosti a vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti lze získat v rámci organizování experimentálních činností uvnitř laboratoře.

B2. Přístup s mezilaboratorní validací

Hlavní zdroje variability se mohou stanovit v mezilaboratorních studiích, jak se uvádí v ISO 5725. Ta uvádí odhady opakovatelnosti (směrodatná odchylka opakovatelnosti s_r), reprodukovatelnosti (směrodatná odchylka reprodukovatelnosti s_R) a vychýlení metody (bias).

B3. Přístup s použitím údajů ze zkoušení způsobilosti.

Zkoušení způsobilosti (PT) – externí prokazování kvality (EQA), je určeno k pravidelné kontrole celkové výkonnosti laboratoře. Výsledky laboratoře získané účastí ve zkoušení způsobilosti se mohou tedy použít pro kontrolu vyhodnocené nejistoty měření, protože tato nejistota by měla být kompatibilní s rozptýlením výsledků získaných touto laboratoří v rámci více kol (cyklů) zkoušek způsobilosti.

Například, pokud je v rámci programu PT použita všemi účastníky stejná metoda, je směrodatná odchylka ekvivalentem pro odhad mezilaboratorní reprodukovatelnosti a může se v podstatě použít jako směrodatná vychýlení reprodukovatelnosti získaná v mezilaboratorní studii.

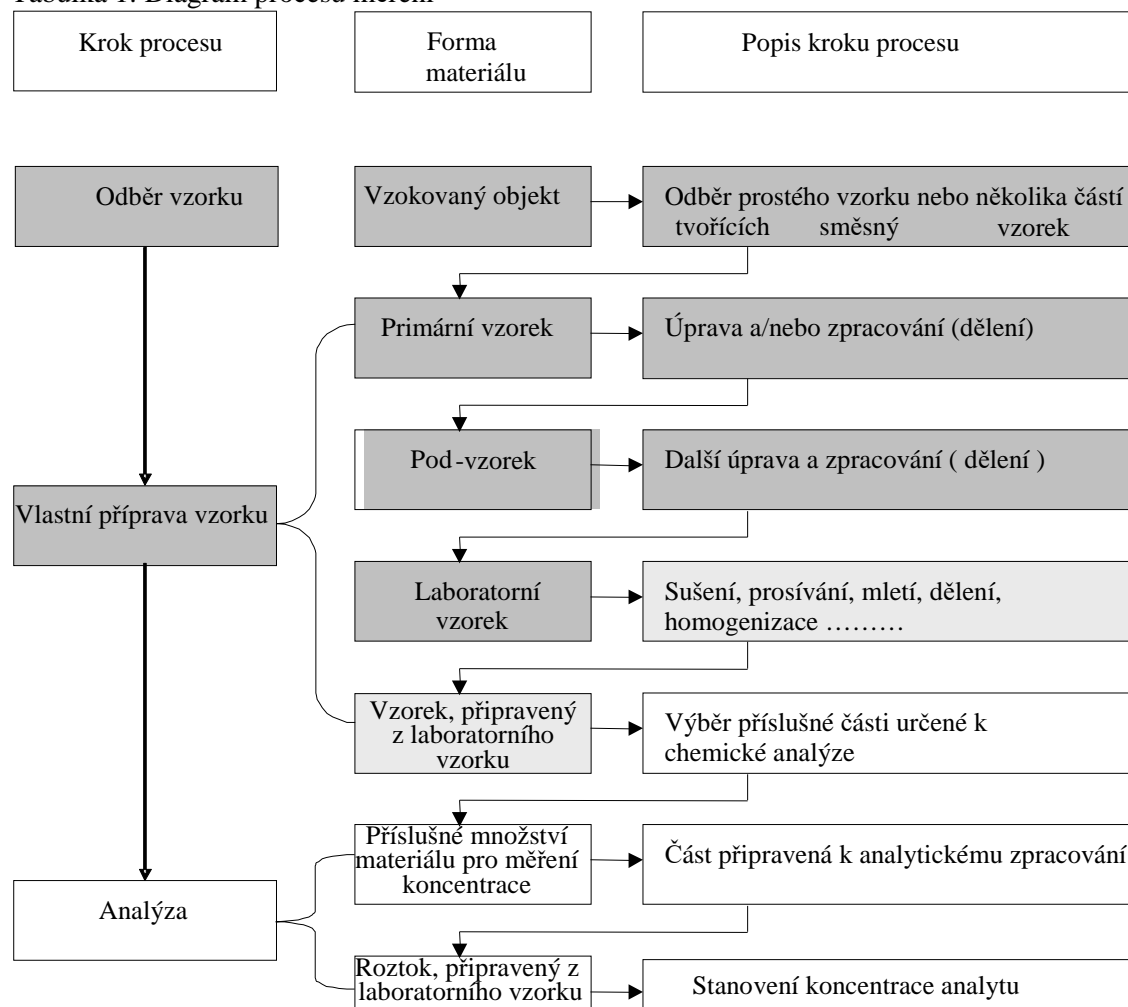
Dále mohou u více cyklů vychýlení výsledků laboratoře od vztažné hodnoty poskytnout předběžné vyhodnocení nejistoty měření příslušné laboratoře [6].

Nejistoty analytických měření jsou v současné době ve většině laboratoří zpracovány na rozdílné úrovni. Výjimečně byly stanoveny výše uvedenými způsoby, často je však využíváno tzv. kvalifikovaného odhadu nejistoty měření. Příspěvek nejistoty odběru vzorku není v celkové nejistotě

zahrnut. Problematicke nejistot měření vznikajících při vzorkování se již delší dobu věnuje společný výbor sdružení EURACHEM, EUROLAB, CITAC a Nordtest. Výsledkem společné práce je dokument [1].

Jakým příspěvkem ovlivní nejistota odběru vzorku celkovou nejistotu měření a především, jak ji optimálně stanovit? Nutno konstatovat, že zcela univerzální postup prozatím neexistuje. Vždy se jedná o přiblížení teoretické hodnotě, stejně tak, jako v analytické chemii [1] (viz tabulka 1, 2, 3).

Tabulka 1: Diagram procesu měření



Tabulka 2: Možné zdroje nejistoty odběru a přípravy vzorků

Odběr vzorku	Příprava vzorku
<ul style="list-style-type: none"> - Heterogenita (či nehomogenita) - Efekt strategie odběru vzorku (např. náhodný, stratifikovaný náhodný, proporcionalní, atd.) - Vlivy pohybu vzorkovaného množství (zvláště volba hustoty) - Fyzikální vlastnosti vzorku (pevný, kapalný, plynný) - Vlivy teploty a tlaku - Vlivy odběru vzorku na složení (např. různá adsorpce ve vzorkovaném systému) - Přeprava a uchování vzorku 	<ul style="list-style-type: none"> - Homogenizace a/nebo příprava podvzorku - Sušení - Mletí - Rozpouštění - Extrakce - Kontaminace - Derivatizace (chemické vlivy) - Chyby ředění - (Před-) Koncentrování - Speciační efekty

Tabulka 3: Příspěvky nejistoty při empirickém přístupu

Proces	Třída vlivu	
	<i>Náhodný (preciznost)</i>	<i>Systematický (vychýlení)</i>
Analýza	Analytická variabilita (kombinace příspěvků na základě náhodných vlivů - např. duplicitní analýzy)	Analytická systematická chyba (kombinovaný vliv více zdrojů vychýlení - např. certifikované referenční materiály)
Odběr vzorku	Variabilita odběru vzorku (daná hlavně heterogenitou a odchylkami - duplicitní vzorky)	Vychýlení odběru vzorků (kombinovaný vliv výběru vzorku či odchylek obsluhy - referenční vzorkovaný objekt, odběrové testy vedené více organizacemi)

Příspěvek nejistoty vzorkování se skládá:

- z příspěvku, který souvisí s heterogenitou vzorkovaného objektu (v čase nebo místě)
- z příspěvku, který se vztahuje k vlastnímu odběru, tj. k vyjmutí vzorku ze vzorkovaného objektu (vliv vzorkovaného množství, fyzikální vlastnosti vzorku, vliv teploty, tlaku, sorpce, rozdělovací koeficienty ve vzorkovacím systému)
- z příspěvku, který v sobě zahrnuje zpracování vzorků, homogenizace, dělení, ukládání do vzorkovnic, konzervace, skladování a přepravu do laboratoře.

Statistický model pro empirický odhad nejistoty

K návrhu zkušebních metod pro empirický odhad nejistoty je třeba mít statistický model [1] popisující vztah mezi měřenou a pravou hodnotou koncentrace analytu. Tento model pro náhodné vlivy bere v potaz jedno měření analytické koncentrace (x) na jednom vzorku (směsném či jednoduchém) v rámci jednoho vzorkovaného objektu:

$$x = X_{skut.} + \varepsilon_{odb.} + \varepsilon_{analýzy}$$

kde $X_{skut.}$ je skutečná hodnota koncentrace analytu, reprezentující vzorkovaný objekt (tedy ekvivalent pro hodnotu měřené veličiny). Příspěvek k celkové chybě měření způsobený odběrem je vyjádřen hodnotou $\varepsilon_{odb.}$, zatímco celkový příspěvek chyby analýzy je vyjádřen hodnotou $\varepsilon_{analýzy}$.

Při zkoumání jednoho vzorkovaného objektu (pokud jsou zdroje variability nezávislé) platí pro rozptyl měření $\sigma^2_{měření}$

$$\sigma^2_{měření} = \sigma^2_{odb.} + \sigma^2_{analýzy}$$

kde $\sigma^2_{odb.}$ je rozptyl “mezi-vzorky” v rámci jednoho objektu (převážně způsobená heterogenitou analytu) a $\sigma^2_{analýzy}$ je rozptyl “mezi-analýzami” v rámci jednoho vzorku.

Při použití statistických odhadů výběrového rozptylu (s^2) k aproximaci těchto parametrů dostaneme

$$s^2_{měření} = s^2_{odb.} + s^2_{analýzy}$$

Standardní nejistotu (u) lze odhadnout pomocí $s_{měření}$, tedy výpočtem

$$u = s_{měření} = \sqrt{s^2_{odb.} + s^2_{analýzy}} \quad (1)$$

Variabilita způsobená fyzikální přípravou vzorku může být zahrnuta do variability vzorkování nebo ji lze v případě potřeby vyjádřit zvláštním členem.

Při hodnocení více vzorkovaných objektů musí být model rozšířen následovně:

$$x = X_{skut.} + \varepsilon_{objektu} + \varepsilon_{odb.} + \varepsilon_{analýzy}$$

kde výraz $\varepsilon_{\text{objektu}}$ představuje variabilitu koncentrace mezi objekty a má rozptyl $\sigma^2_{\text{mezi-objekty}}$.

Vhodným provedením ANOVA získáme odhad rozptylů $\sigma^2_{\text{mezi-objekty}}$, $\sigma^2_{\text{odb.}}$ a $\sigma^2_{\text{analýzy}}$ a nejistota se odhadne stejně jako předtím s použitím rovnice.

Celkový rozptyl $\sigma^2_{\text{celková}}$, vyjádřený rovnicí

$$\sigma^2_{\text{celková}} = \sigma^2_{\text{mezi-objekty}} + \sigma^2_{\text{odb.}} + \sigma^2_{\text{analýzy}}$$

je též užitečným parametrem při určování vhodnosti měření pro daný účel. Z praktických důvodů jsou rozptyly souboru nahrazeny jejich výběrovými odhady s^2 což poskytuje:

$$s^2_{\text{celková}} = s^2_{\text{mezi-objekty}} + s^2_{\text{odb.}} + s^2_{\text{analýzy}} \quad (2)$$

Empirický odhad přístup

Pro odhad nejistoty v rámci empirického přístupu lze použít čtyři typy metod (Tabulka 4).

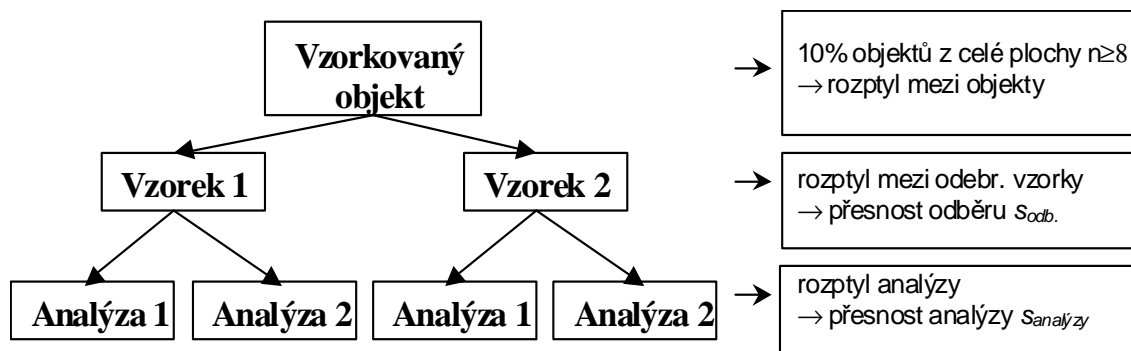
Metoda	Popis metody	Vzorkaři	Technika odběru	Vyhodnocení složek			
				Odběr		Měření	
				Preciznost	Vychýlení	Preciznost	Vychýlení
1	Duplicitní vzorky	Jeden	Stejná	Ano	Ne	Ano	Ne ¹
2	Různé techniky odběru	Jeden	Různá	mezi technikami odběru		Ano	Ne ¹
3	Odběr dvou a více skupin (CTS)	Více vzorkařů	Stejná	mezi vzorkaři		Ano	Ano ²
4	MPO (SPT)	Více vzorkařů	Různá	mezi technikami odběru + mezi vzorkaři		Ano	Ano ²

Poznámky:

- 1) – zařazením certifikovaného referenčního materiálu pro analýzu je možno určit odchylku analýzy
- 2) – vychýlení analýzy je částečně nebo zcela zahrnuta účastí více laboratoří v mezilaboratorní studii

- 1) duplicitní metoda (metoda duplicitních odběrů) – nejjednodušší a nejlevnější
- 2) vzorkař používá různé techniky odběru, lze vychýlení mezi nimi snadno rozpoznat
- 3) více vzorkařů používá stejnou techniku odběru (odpovídá mezilaboratornímu odběru – CTS či testu výkonnosti metody), může pak být vychýlení mezi vzorkaři rozpoznáno a zahrnuto do odhadu nejistoty
- 4) různí vzorkaři kvalifikovaně vyberou a použijí různé techniky odběru, podle jejich profesionálního úsudku nejvhodnější pro daný účel - odpovídá mezilaboratornímu porovnání odběrů - MPO), může pak být jakékoliv vychýlení vzorkování, způsobené buď technikou odběru či vzorkařem, rozpoznáno a zahrnuto v odhadu nejistoty.

Obrázek 1: Vyvážená strategie odběru vzorku



Hodnoty $s_{odb.}$ a $s_{analýzy}$ z analýzy rozptylu (ANOVA) jsou odhady preciznosti odběru, respektive preciznosti analýzy. Náhodnou složku nejistoty měření získáme kombinací těchto dvou odhadů (rovnice 1). Pro získání rozšířené nejistoty (např. přibližně 95% úroveň spolehlivosti) je třeba tuto hodnotu vynásobit koeficientem rozšíření 2. Rozšířenou nejistotu pak spočítáme jako

$$U = 2s_{měření} \quad (3)$$

U lze též vyjádřit relativně k uváděné hodnotě x a vyjádřit ji v procentech jako relativní rozšířenou nejistotu U' :

$$U' = 100 \frac{2s_{měření}}{x} \% \quad (4)$$

Relativní nejistota je zde vhodnější než ta standardní. Podobně i samotná relativní rozšířená nejistota odběru respektive analýzy může být vyjádřena jako

$$U_{odb.}' = 100 \frac{2s_{odb.}}{x} \%$$

Podobně i samotná relativní rozšířená nejistota odběru respektive analýzy může být vyjádřena jako

$$U_{analýzy}' = 100 \frac{2s_{analýzy}}{x} \%$$

Řízení kvality odběru vzorků

Přístup NORDEST [6] k vyhodnocení nejistoty z údajů PT využívá směrodatnou odchylku reprodukovatelnosti laboratoře kombinovanou s metodou odhadů vychýlení podle údajů z PT.

$$U = k * u = k * \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} \quad (5)$$

$$u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2} \quad (6)$$

kde U je rozšířená nejistota, k je koeficient rozšíření, u je kombinovaná standardní nejistota,

$u(Rw)$ je směrodatná odchylka reprodukovatelnosti samotné laboratoře získaná z údajů řízení kvality, $u(bias)$ je složka nejistoty, která má původ ve vychýlení metody a laboratoře, vyjádřené z údajů PT, RMS_{bias} je střední kvadratická hodnota hodnot vychýlení, $u(Cref)$ je průměrná nejistota přiřazených hodnot.

Kontrolování odhadu nejistoty lze pomocí výsledků z PT lze provádět použitím ζ a čísla E_n dle následujících rovnic:

$$\zeta = \frac{x - x_a}{u(x)^2 + u(x_a)^2} \quad (7)$$

$$E_n = \frac{x - x_a}{U(x)^2 + U(x_a)^2} \quad (8)$$

kde x_a je přiřazená hodnota, x je výsledek laboratoře, u je standardní nejistota, rozšířená nejistota U . Skóre ζ je nevhodnější pro kontrolu standardní nejistoty u ; E_n poskytuje možnost ověření rozšířené nejistoty $U = k \cdot u$ a tím dodatečnou kontrolu platnosti koeficientu rozšíření k . Jestliže je odhadnutá nejistota správná, je ζ v rozsahu od -2 do +2 a hodnota E_n by měla být v rozsahu od -1 do 1.

Účastníci PT při vzorkování odpadu musí vycházet i z platných norem a právních předpisů. V této oblasti odběrové skupiny využívají Metodický pokyn č. 9 odboru odpadů Ministerstva životního prostředí k hodnocení vyluhovatelnosti odpadů (Věstník MŽP č. 12/2002) [9] a normu ČSN EN 14899 Vzorkování odpadů — Zásady přípravy programu vzorkování a jeho použití [10].

Dále uvádíme několik definic z těchto dokumentů [10]:

pravděpodobnostní vzorkování (*probabilistic sampling*)

vzorkování prováděné na základě statistických principů vzorkování.

Pravděpodobnostní vzorkování je založeno na předpokladu, že každý prvek souboru, který má být hodnocen, má stejnou možnost, že bude vybrán.

Jsou-li prvky souboru vybrány nezávisle, postup se nazývá “prosté náhodné vzorkování”. Jiná běžná metoda pravděpodobnostního vzorkování je “systematické vzorkování”, při kterém jsou vzorky odebírány v pravidelném intervalu a pouze první vzorek je vybrán náhodně.

vzorkování s úsudkem (*judgemental sampling*)

vzorkování s úsudkem se používá tam, kde není možno použít pravděpodobnostní vzorkování

Obvykle jsou tyto vzorky odebírány z podsouboru, který je více vymezen než celý soubor.

Na rozdíl od pravděpodobnostního vzorkování se při vzorkování s úsudkem vzorky odebírají v optimálním případě s použitím statistických metod a v nejhorším případě bez nich. Nejběžnějším důvodem pro výběr vzorkování s úsudkem je skutečnost, že reprezentativní vzorkování (tj. s vyhovující nejistotou pro účel programu vzorkování) nelze prakticky provést, ať už z časových důvodů nebo s ohledem na náklady.

Jestliže nebylo vybráno pravděpodobnostní vzorkování, musí být postup vzorkování s úsudkem zvolen tak, aby co nejvíce odpovídal pravděpodobnostnímu vzorkování pro uvažovaný případ.

směsný vzorek (*composite sample*)

dva nebo více dílčích vzorků smíšených dohromady v odpovídajícím poměru, buď postupně nebo kontinuálně (skládání směsného vzorku), z něhož lze získat průměrnou hodnotu požadovaného

dílčí vzorek (*increment*)

samostatná část odpadu získaná jedním odběrem vzorkovacího zařízení, která sama o sobě není předmětem analýzy nebo šetření, ale bude smíšena s dalšími dílčími vzorky do směšného vzorku

laboratorní vzorek (*laboratory sample*)

vzorek nebo podvzorek předaný do laboratoře nebo v ní přijatý

reprezentativní vzorek (*representative sample*)

vzorek, v němž je zjišťovaná vlastnost zastoupena se spolehlivostí příslušnou k cílům programu vzorkování

vzorek (*sample*)

část odpadu vybraná z jeho většího množství

velikost vzorku (*sample size*)

počet součástí, jednotek nebo množství odpadu tvořící vzorek

odběr vzorku (*sampling*)

výběr nebo tvorba vzorku.

4. PROVEDENÍ EXPERIMENTU

CSlab spol. s r. o. je akreditovaný poskytovatel zkoušení způsobilosti Českým institutem pro akreditaci, o.p.s. (Příloha 2) a mezi akreditované programy patří program Vzorkování odpadů. Laboratoře jsou informovány elektronicky o plánovaných programech PT a veškeré údaje o programech PT jsou uveřejněny na jejich internetových stránkách www.cslab.cz.

Odborným garantem tohoto PT je Ing. Pavel Bervic (AQUATEST, a.s.) a koordinátorem Ing. Alena Nižnanská (CSlab, spol s r.o.).

V měsíci květnu 2017 byl zakoupen referenční materiál, a to kontaminovaná průmyslová zemina od firmy ANALYTIKA, spol. s r.o. (METRANAL™ 22, 23 balení) (Příloha 7) a také vzorkovnice pro kontrolní vzorky.

CSlab, spol. s r.o. pořádá programy zkoušení způsobilosti pro odběry vzorků odpadů od roku 2013. V tomto roce se jednalo o druhý program vzorkování odpadů, protože uspořádání takovéto akce je velmi náročné.

Experiment byl realizován 22. 6. 2017 na skládce v Čáslavi u společnosti AVE CZ odpadové hospodářství, s.r.o., Hejdoř 1666, 286 01 Čáslav.

Na zpevněnou plochu bylo navedeno cca 50 tun kontaminované zeminy. Jednalo se o hnědočernou zeminu s kamenem.

Charakterizace odpadu

Původ odpadu: stavba – železniční trať

Druh odpadu: zemina a kamení neuvedené pod číslem 17 05 03, kategorie O, 17 05 04 (dle katalogu odpadu).

Program zkoušení způsobilosti (PT) proběhl za účasti 21 odběrových skupin (Příloha 4).

Součástí programu vzorkování je kromě hodnocení vlastního odběru i hodnocení připravenosti odběrových skupin (OS) k odběru vyškolenými posuzovateli. Součástí hodnocení OS na místě byla kontrola dokumentace, plánu a záznamu o odběru, další vzdělávání, znalosti legislativy a postupů odběrů vzorků odpadů, vybavení, posouzení vlastního odběru a úpravy vzorku provedené na lokalitě, uložení a přeprava vzorku do laboratoře a předání vzorku do laboratoře. Posuzovatele vše zaznamenávali do kontrolních listů, které slouží k vyhodnocení úspěšnosti práce odběrových skupin.

Při vlastním hodnocení odběru odpadu se posuzuje především několik stěžejních kroků:

- Plán vzorkování (byl tvořen na místě), standardní operační postup, záznam o odběru
- Postup pro odběr vzorku provedený účastníkem
- Úprava vzorku provedená na lokalitě
- Uložení a přeprava vzorku do laboratoře.

Všechny tyto faktory mohou velmi významně ovlivnit výsledek vlastní analýzy prováděné v laboratoři, a proto obdržela každá z odběrových skupin kontrolní a referenční vzorky.

Laboratoře odebraly vzorek odpadu pro stanovení vybraných ukazatelů v souladu s požadavky platných právních předpisů a na místě konání PT obdrželi zakoupený referenční materiál.

Poštou účastníci po skončení akce obdrželi od poskytovatele PT kontrolní homogenní vzorek odpadu. Ten byl odebrán na místě konání akce a homogenizován v laboratoři AQUATEST, a.s., protože ho nebylo možné na místě dostatečně zhomogenizovat.

Tím, že účastníci obdrželi zhomogenizovaný vzorek odpadu, jsme pro kontrolní vzorek vyloučili nejistotu odběru vzorku – je pro všechny účastníky stejná a zaměřili jsme se na výpočet reálné nejistoty analytického postupu.

V měsících březen až červen 2017 byl realizován program zkoušení způsobilosti PT/CHA/1a7/2017 Stanovení kovů a organických látek za účasti 41 laboratoře a v měsících září až prosinec 2017 další program PT/CHA/6/2017 Stanovení chemických vlastností odpadu za účasti 39 laboratoří. V těchto PT laboratoře obdržely k analýze ideální homogenní vzorek odpadu, kde nejistota je ovlivněna pouze vlastní přípravou vzorku a analytickou koncovkou. Oproti tomu je v PT/S/Od/1/2017 v celkové nejistotě zohledněna i nejistota odběru vzorku, protože laboratoře provádějí odběr, zpracování vzorku, jeho homogenizaci, sušení, extrakci či jiné separační techniky.

Výsledky těchto programů byly také využity při výpočtech a dále výsledky odpadu z let 2013 až 2017 (Příloha 8).

Tento postup byl záměrně použit stejně jako v předchozím úkolu Programu rozvoje metrologie VIII/7/2013 – vzorkování odpadů z důvodu návaznosti porovnání.

V programech v oblasti odpadu mohly laboratoře stanovovat následující ukazatele:

- c) Pevný odpad: arzen, kadmium, chrom celkový, rtuť, nikl, olovo, vanad, **nové realizované ukazatele v úkolu** - měď, zinek, kobalt, baryum, beryllium, dále polychlorované bifenyly (PCB), uhlovodíky C10 – C40, polyaromatické uhlovodíky (PAU), extrahovatelné organicky vázané halogeny (EOX).
- d) Vodný výluh: fenolový index, chloridy, fluoridy, sírany, arsen, baryum, kadmium, chrom celkový, měď, rtuť, nikl, olovo, antimon, selen, zinek, molybden, rozpuštěné látky, pH.



Obrázek č. 1 Příprava kontrolního vzorku



Obrázek č. 2 Vzorkování - posuzování



Obrázek č. 3 Vzorkování



Obrázek č. 4 Vzorkování



Obrázek č. 5 Úprava vzorků



Obrázek č. 6 Kontrolní vzorky

Celková nejistota je ovlivněna jak příspěvkem nejistoty odběru, tak nejistotou zpracování vzorku a analytického měření. Výsledky tohoto porovnávání jsou dostatečně robustní (vzorky jsou odebrány více odběrovými skupinami, které používají různou techniku).

4.1 MEZILABORATORNÍ POROVNÁVÁNÍ

- Pro hodnocení byla použita norma ČSN ISO 5725. Z dodaných výsledků byl vypočítán aritmetický průměr a směrodatná odchylka. Pro vyloučení odlehlých hodnot byl použit Grubbsův test.

- Pro hodnocení byla také použita norma ISO 13528 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. Byl vypočítán robustní průměr a robustní směrodatná odchylka. Pro vyloučení odlehlých hodnot byl použit Hamplův test.

Určení vztažné hodnoty

Za vztažnou hodnotu byl u všech ukazatelů považován robustní průměr po vyloučení odlehlých výsledků nebo byl použit Hornův postup (počet účastníků byl od 4 do 8).

Takto byly vyhodnoceny programy PT/CHA/1a7/6/2017 a PT/S/Od/1//2017 (Příloha 5).

4.2 EXPERIMENT

Pro výpočet parametrů experimentů byl použit postup uvedený v literatuře [5] - ANOVA i pomocí programu RANOVA [1]

<http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/index.asp>.

Validace softwaru je uvedena v příloze 3.

Postup ANOVA byl použit i v předchozím úkolu Programu rozvoje metrologie VIII/7/2013.

4.3 ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ Z MEZILABORATORNÍHO POROVNÁNÍ

Pro vytvoření robustní datového souboru nejistot analytických postupů prováděných v laboratoři budou využita také data z PT/CHA/6/2017 Stanovení chemických vlastností odpadu v roce 2017 z PT/CHA1a7/2017 Stanovení kovů a organických látek. Dále se zpracovaly data obdobných PT pořádaných poskytovatelem za období posledních 5 let. Tímto postupem vznikne unikátní soubor dat velkého počtu laboratoří využívajících různé techniky analýz.

Pro další vyhodnocení byl na základě testovacích souborů vybrán variační koeficient reprodukovatelnosti - V_{CR} . U odběru odpadu je strategie odběru dána požadavky legislativy, která vyplývá z účelu vzorkování.

Pro kontrolu reálnosti průměrných nejistot uváděných laboratoří lze použít rozdíl hodnot variačního koeficientu reprodukovatelnosti (V_{CR}) a průměrné hodnoty rozšířené nejistoty uváděné laboratořemi jako informační hodnota. Veškeré výpočty byly prováděny na souborech primárních dat získaných při organizování PT pro analýzy odpadu (Příloha 8). Primární data z jednotlivých PT jsou součástí archivu CSlab spol. s r.o.

Dále je využito vztahu:

$$V_{CR}^2 = U^2_{\text{odběru}} + U^2_{\text{analýzy}} \quad (9)$$

Výsledky uvedené v jednotlivých zprávách z PT jsou účastníkům dostupné a na jejich základě mohou porovnat vlastní nejistoty s robustní nejistotou uvedenou ve zprávě z PT, hodnota laboratoře by měla být nižší než hodnota z PT.

5. DOSAŽENÉ VÝSLEDKY

V další části jsou tabulkově shrnuty výsledky experimentů a výsledky z PT.

Výsledky obou experimentů byly vypočítány podle statistik – ANOVA a robustní ANOVA – RANOVA, dále výsledky jsou uvedeny ve zprávách z PT [8] a část v příloze 5 a 8 této zprávy.

Tabulka 5: Výsledky experimentu - ANOVA

Ukazatel	Jednotka	Limitní hodnota tab. 2.1 Třída vyluhovatelnosti I Vyhláška č. 294/2005	Robustní* průměr z PT	Nalezená** koncentrace	U _{odběru}	U _{analýzy}	U _{celková}
Vodný výluh					[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]
DOC	mg/l	50	10,11	12,92	72,95	10,76	73,74
Fenolový index	mg/l	0,1	0,118	0,121	28,23	12,71	30,96
Chloridy	mg/l	80	135	137	13,55	13,03	18,80
Fluoridy	mg/l	1	0,90	0,93	45,89	4,49	46,11
Sírany	mg/l	100	484	492	19,98	8,13	19,40
As	mg/l	0,05	1,46	1,48	17,85	15,62	23,72
Ba	mg/l	2	0,49	0,47	21,37	14,83	26,01
Cd	mg/l	0,004	0,643	0,630	21,07	15,73	26,29
Cr (celk.)	mg/l	0,5	0,077	080	41,17	22,92	47,12
Cu	mg/l	0,2	1,73	1,73	15,25	10,76	18,66
Hg	mg/l	0,001	0,0194	0,0203	70,38	33,79	78,07
Ni	mg/l	0,04	3,46	3,43	12,03	8,25	14,59
Pb	mg/l	0,05	1,61	1,61	26,73	16,60	31,47
Sb	mg/l	0,006	0,712	0,710	20,09	17,65	26,74
Se	mg/l	0,01	0,531	0,544	43,97	24,54	50,35
Zn	mg/l	0,4	2,62	2,62	20,73	13,16	24,55
Mo	mg/l	0,05	3,26	3,27	25,53	20,08	32,48
RL	mg/l	400	140	141	25,26	31,08	40,05
pH	-	> 6	7,8	7,8	9,20	0,84	9,24
		Limitní hodnota tab. 10.1 a 10.3 Vyhláška č. 294/2005					
As	mg/kg suš.	10	26,1	26,9	37,06	12,20	39,02
Cd	mg/kg suš.	1	0,54	0,543	29,92	11,00	31,88
Cr celk.	mg/kg suš.	200	57,6	57,92	9,62	6,49	11,60
Hg	mg/kg suš.	0,8	0,101	0,116	43,17	23,46	49,13
Ni	mg/kg suš.	80	39,4	39,2	13,58	14,00	19,50
Pb	mg/kg suš.	100	92,7	96,3	34,77	9,74	36,11
V	mg/kg suš.	180	55,7	55,3	13,74	6,03	15,00
Cu	mg/kg suš.	100	45,5	45,5	14,03	13,62	19,55
Zn	mg/kg suš.	600	5716	5721	15,27	13,23	20,20
Co	mg/kg suš.	30	29	25,1	18,29	13,91	22,98
Ba	mg/kg suš.	600	320	338	19,98	14,76	24,84
Be	mg/kg suš.	5	4,57	4,71	26,39	12,81	29,33

Tabulka 5: Výsledky experimentu – ANOVA (pokračování)

Ukazatel	Jednotka	Limitní hodnota tab. 10.1 a 10.3 Vyhláška č. 294/2005	Robustní* průměr z PT	Nalezená** koncentrace	U _{odběru}	U _{analýzy}	U _{celková}
					[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]
EOX	mg/kg suš.	1	42,1	39,0	29,83	24,39	38,53
Anthracen	mg/kg suš.		0,076	0,082	77,55	39,77	87,15
Benz[a]anthracen	mg/kg suš.		0,353	0,353	37,31	32,07	49,20
Benzo[a]pyren	mg/kg suš.		0,303	0,311	27,51	23,76	36,35
Benzo[b]fluoranthen	mg/kg suš.		0,564	0,550	41,89	24,16	48,36
Benzo[ghi]perylen	mg/kg suš.		0,196	0,210	46,26	43,33	63,38
Benzo[k]fluoranthen	mg/kg suš.		0,215	0,212	28,74	30,33	41,78
Fluoranthen	mg/kg suš.		0,654	0,658	55,65	29,82	63,14
Fenanthren	mg/kg suš.		0,348	0,349	37,12	27,63	46,27
Chrysen	mg/kg suš.		0,369	0,369	60,38	28,45	66,75
Indeno[1,2,3-cd]pyren	mg/kg suš.		0,221	0,238	48,64	16,63	51,40
Naftalen	mg/kg suš.		0,126	0,121	84,11	19,86	86,42
Pyren	mg/kg suš.		0,510	0,522	57,44	25,24	62,74
Suma PAU	mg/kg suš.	6	3,86	4,00	37,21	19,87	42,18
Suma PAU (CHA1)	mg/kg suš.	6	2,33	2,34	32,21	27,76	42,52
Uhlovodíky C10 - C40	mg/kg suš.	300	202,2	189,1	68,00	20,34	70,98
PCB, kongener 28	mg/kg suš.		3,01	2,92	51,32	18,51	54,56
PCB, kongener 52	mg/kg suš.		1,31	1,38	33,24	23,19	40,53
PCB, kongener 101	mg/kg suš.		0,76	0,76	28,45	24,41	37,49
PCB, kongener 118	mg/kg suš.		0,332	0,334	31,80	28,55	42,74
PCB, kongener 138	mg/kg suš.		1,30	1,326	32,53	27,05	42,31
PCB, kongener 153	mg/kg suš.		1,49	1,50	27,89	21,36	35,13
PCB, kongener 180	mg/kg suš.		1,71	1,69	31,66	16,56	35,73
Suma PCB	mg/kg suš.	0,2	10,22	9,75	30,09	15,57	33,88
Suma PCB (CHA1)	mg/kg suš.	0,2	12,84	12,80	23,53	15,76	28,32
TOC	mg/kg suš.		42995	42670	26,49	26,06	37,16

* ISO 13528, Hamplův test, ** koncentrace vypočítána z ANOVY

Tabulka 6: Výsledky experimentu – RANOVA

Ukazatel	Jednotka	Limitní hodnota tab. 2.1 Třída vyřaditelnosti I Vyhláška č. 294/2005	Robustní průměr z PT	Nalezená koncentrace	U' odběru	U' analýzy	U' celková
					[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]
DOC	mg/l	50	10,11	10,12	23,13	8,18	24,53
Fenolový index	mg/l	0,1	0,118	0,119	20,70	10,11	23,04
Chloridy	mg/l	80	135	136	16,99	10,62	20,04
Fluoridy	mg/l	1	0,900	0,910	24,60	2,48	24,72
Sírany	mg/l	100	484	485	17,73	7,88	19,40
As	mg/l	0,05	1,46	1,47	18,69	11,60	22,00
Ba	mg/l	2	0,49	0,48	20,89	9,62	23,00
Cd	mg/l	0,004	0,643	0,640	18,14	15,36	23,77
Cr (celk.)	mg/l	0,5	0,077	080	26,54	19,80	33,11
Cu	mg/l	0,2	1,73	1,73	11,54	9,49	14,94
Hg	mg/l	0,001	0,0194	0,0199	59,17	17,23	61,63
Ni	mg/l	0,04	3,46	3,48	10,61	7,28	12,87
Pb	mg/l	0,05	1,61	1,61	23,64	14,78	27,88
Sb	mg/l	0,006	0,712	0,711	17,72	15,57	23,59
Se	mg/l	0,01	0,531	0,534	38,80	21,65	44,43
Zn	mg/l	0,4	2,62	2,62	18,29	11,62	21,67
Mo	mg/l	0,05	3,26	3,26	22,53	17,72	28,66
RL	mg/l	400	140	142	33,00	10,19	34,54
pH	-	> 6	7,8	7,8	7,76	0,40	7,77
		Limitní hodnota tab. 10.1 a 10.3 Vyhláška č. 294/2005					
As	mg/kg suš.	10	26,1	26,3	15,45	8,98	17,87
Cd	mg/kg suš.	1	0,540	0,541	16,07	4,74	16,75
Cr celk.	mg/kg suš.	200	57,6	57,7	10,33	6,08	11,99
Hg	mg/kg suš.	0,8	0,101	0,106	38,83	16,51	42,19
Ni	mg/kg suš.	80	39,4	39,3	9,87	8,48	13,01
Pb	mg/kg suš.	100	92,7	96,3	13,38	6,72	14,97
V	mg/kg suš.	180	55,7	55,6	12,00	4,97	12,99
Cu	mg/kg suš.	100	45,5	45,5	12,38	12,02	17,26
Zn	mg/kg suš.	600	5716	5726	23,48	11,68	26,22
Co	mg/kg suš.	30	29,0	29,1	16,14	12,27	20,27
Ba	mg/kg suš.	600	320	328	16,47	15,77	22,80
Be	mg/kg suš.	5	4,57	4,65	21,55	16,84	27,35

Tabulka 6: Výsledky experimentu – RANOVA (pokračování)

Ukazatel	Jednotka	Limitní hodnota tab. 10.1 a 10.3 Vyhláška č. 294/2005	Robustní* průměr z PT	Nalezená** koncentrace	U'odběru	U'analýzy	U'celková
					[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]
EOX	mg/kg suš.	1	42,1	42,1	25,44	23,68	34,76
Anthracen	mg/kg suš.		0,076	0,077	21,84	20,04	29,64
Benz[a]anthracen	mg/kg suš.		0,353	0,353	32,61	18,83	37,66
Benzo[a]pyren	mg/kg suš.		0,303	0,303	25,25	16,93	30,40
Benzo[b]fluoranthen	mg/kg suš.		0,564	0,560	12,13	11,13	16,46
Benzo[ghi]perylen	mg/kg suš.		0,196	0,200	22,62	19,65	29,96
Benzo[k]fluoranthen	mg/kg suš.		0,215	0,214	19,74	15,65	25,19
Fluoranthen	mg/kg suš.		0,654	0,657	16,69	21,69	27,37
Fenanthren	mg/kg suš.		0,348	0,349	17,31	17,82	24,84
Chrysen	mg/kg suš.		0,369	0,369	19,85	19,05	27,51
Indeno[1,2,3-cd]pyren	mg/kg suš.		0,221	0,228	18,76	18,33	26,23
Naftalen	mg/kg suš.		0,126	0,125	14,52	10,95	18,19
Pyren	mg/kg suš.		0,510	0,512	13,17	21,85	25,51
Suma PAU	mg/kg suš.	6	3,86	3,88	17,71	12,16	21,48
Suma PAU (CHA1)	mg/kg suš.	6	2,33	2,33	28,86	24,50	37,86
Uhlovodíky C10 - C40	mg/kg suš.	300	202,2	199,1	35,70	14,01	38,35
PCB, kongener 28	mg/kg suš.		3,01	2,99	45,28	16,33	48,13
PCB, kongener 52	mg/kg suš.		1,31	1,32	27,67	26,28	38,16
PCB, kongener 101	mg/kg suš.		0,76	0,76	25,10	21,54	33,08
PCB, kongener 118	mg/kg suš.		0,332	0,333	27,26	26,88	38,28
PCB, kongener 138	mg/kg suš.		1,30	1,326	28,70	23,86	37,32
PCB, kongener 153	mg/kg suš.		1,49	1,50	24,61	18,85	31,00
PCB, kongener 180	mg/kg suš.		1,71	1,68	27,91	14,70	31,54
Suma PCB	mg/kg suš.	0,2	10,22	9,85	24,19	20,70	31,84
Suma PCB (CHA1)	mg/kg suš.	0,2	12,84	12,85	19,18	17,88	26,22
TOC	mg/kg suš.		42995	42970	10,96	15,74	19,18

* ISO 13528, Hamplův test, ** koncentrace vypočítána z RANOVA

Tabulka 7: Porovnání výsledků odebraných účastníků a výsledky kontrolního vzorku

Ukazatel	Jednotka	Robustní průměr z PT	Kontrolní vzorek	Rozdíl
DOC	[mg/l]	10,11	16,02	-58,5
Fluoridy	[mg/l]	0,90	1,01	-12,2
RL	[mg/l]	140	169	-20,7
pH	[-]	7,8	8,2	-5,1
As	[mg/kg]	26,1	26,6	-1,9
Cd	[mg/kg]	0,54	0,64	-18,5
Cr celkový	[mg/kg]	57,6	54,0	6,3
Hg	[mg/kg]	0,101	0,094	6,9
Ni	[mg/kg]	39,4	34,8	11,7
Pb	[mg/kg]	92,7	91,8	1,0
V	[mg/kg]	55,7	52,5	5,7
Anthracen	[mg/kg]	0,076	0,069	9,2
Benzo[a]anthracen	[mg/kg]	0,353	0,253	28,3
Benzo[a]pyren	[mg/kg]	0,303	0,282	6,9
Benzo[b]fluoranthren	[mg/kg]	0,564	0,518	8,2
Benzo[g,h,i]perylen	[mg/kg]	0,196	0,227	-15,8
Benzo[k]fluoranthren	[mg/kg]	0,215	0,185	14,0
Fluoranthren	[mg/kg]	0,654	0,465	28,9
Fenanthren	[mg/kg]	0,348	0,261	25,0
Chrysen	[mg/kg]	0,369	0,306	17,1
Indeno[1,2,3-c,d]pyren	[mg/kg]	0,221	0,258	-16,7
Naftalen	[mg/kg]	0,126	0,105	16,7
Pyren	[mg/kg]	0,510	0,420	17,6
Suma PAU	[mg/kg]	3,86	3,38	12,4
Uhlovodíky C10 - C40	[mg/kg]	202,2	98,1	51,5
TOC	[mg/kg]	42995	24665	42,6
As	[mg/kg]	32,8	34,0 (Metranal)	-3,7
Cd	[mg/kg]	0,79	0,47 (Metranal)	40,5
Ni	[mg/kg]	34,6	32,0(Metranal)	7,5
Pb	[mg/kg]	40,0	44,3(Metranal)	-10,8
V	[mg/kg]	50,4	50,1(Metranal)	0,6

Ukazatele EOX, PCB v pevném odpadu a některé ukazatele ve vodném výluhu (fenolový index, chloridy, sírany, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Zn, Mo) nebyly hodnoceny v PT/Od/1/2017 pro nízkou koncentraci. Pro výpočet nejistot u těchto ukazatelů byly použity výsledky z PT/CHA/6 (výluh, PCB, EOX) a z PT/CHA/1a7 (Cu, Zn, Co, Ba, Be, PCB). Výsledky z PT z programů PT/CHA/6/1a7 jsou uvedeny v příloze 8.

Tabulka 8: Porovnání výsledků celkových nejistot z ANOVY, RANOVY, minimální, maximální a průměrné nejistoty uváděné laboratoří v PT/S/Od/1/2017 (popř. PT/CHA1a7/6/2017)

Ukazatel	Jednotka	Robustní průměr z PT	U'celková (ANOVA)	U'celková (RANOVA)	U' min (lab) (PT/S/Od/1/2017)	U' max (lab) (PT/S/Od/1/2017)	U' průměr (lab) (PT/S/Od/1/2017)	U'celková (2013)	Koncentrace (2013)
			[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	
DOC	mg/l	10,11	73,74	24,53	4,4	28,6	12,1	7,49	17,4
Fenolový index	mg/l	0,118	30,96	23,04	13,7	21,4	17,1	51,33	0,01
Chloridy	mg/l	135	18,80	20,04	3,7	27,0	10,4	15,66	5,16
Fluoridy	mg/l	0,9	46,11	24,72	5,7	31,0	17,2	14,71	1,42
Sírany	mg/l	484	19,40	19,40	7,6	53,1	18,4	61,2	70,7
As	mg/l	1,46	23,72	22,00	8,8	23,9	17,4	38,75	0,038
Ba	mg/l	0,49	26,01	23,00	7,6	26,5	17,0	16,81	0,125
Cd	mg/l	0,643	26,29	23,77	4,2	21,6	17,0	-	-
Cr (celk.)	mg/l	0,077	47,12	33,11	9,2	28,2	19,5	-	-
Cu	mg/l	1,73	18,66	14,94	9,2	36,7	20,9	-	-
Hg	mg/l	0,0194	78,07	61,63	3,6	56,6	19,5	-	-
Ni	mg/l	3,46	14,59	12,87	8,4	22,3	17,8	23,35	0,024
Pb	mg/l	1,61	31,47	27,88	6,2	28,2	17,9	-	-
Sb	mg/l	0,712	26,74	23,59	9,4	23,9	17,8	-	0,0036
Se	mg/l	0,531	50,35	44,43	8,5	28,3	17,3	-	
Zn	mg/l	2,62	24,55	21,67	9,2	21,8	17,3	43,43	0,0384
Mo	mg/l	3,26	32,48	28,66	9,3	20,1	11,7	32,13	0,0047
RL	mg/l	140	40,05	34,54	4,9	29,1	16,5	27,64	285
pH	-	7,8	9,24	7,77	1,2	2,4	2,4	1,69	7,8
As	mg/kg suš.	26,1	39,02	17,87	11,7	49,6	26,5	13,66	29,7
Cd	mg/kg suš.	0,54	31,88	16,75	9,4	34,0	24,5	6,28	0,27
Cr celk.	mg/kg suš.	57,6	11,60	11,99	13,8	67,5	26,7	15,1	29,3
Hg	mg/kg suš.	0,101	49,13	42,19	4,0	19,8	9,9	32,23	0,116
Ni	mg/kg suš.	39,4	19,50	13,01	14,9	53,8	27,8	15,34	24,0
Pb	mg/kg suš.	92,7	36,11	14,97	15,1	33,1	23,5	43,18	15,5
V	mg/kg suš.	55,7	15,00	12,99	15,2	59,4	27,2	22,17	44,8
Cu	mg/kg suš.	45,5	19,55	17,26	9,6	22,9	16,6	-	-
Zn	mg/kg suš.	5716	20,20	26,22	5,3	20,6	14,9	-	-
Co	mg/kg suš.	29	22,98	20,27	5,6	28,3	16,3	-	-
Ba	mg/kg suš.	320	24,84	22,80	4,5	27,9	17,6	-	-
Be	mg/kg suš.	4,57	29,33	27,35	5,3	30,8	16,5	-	-

Tabulka 8: Porovnání výsledků celkových nejistot z ANOVY, RANOVY, minimální, maximální a průměrné nejistoty uváděné laboratoří v PT/S/Od/1/2017 (pokračování)

Ukazatel	Jednotka	Robustní průměr z PT	U'celková (ANOVA)	U'celková (RANOVA)	U' min (lab) (PT/S/Od/1/2017)	U' max (lab) (PT/S/Od/1/2017)	U' průměr (lab) (PT/S/Od/1/2017)	U'celková (2013)	Koncentrace (2013)
			[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	[% rel.]	
EOX	mg/kg suš.	42,1	38,53	34,76	13,6	35,1	27,0	17,50	0,212
Anthracen	mg/kg suš.	0,076	87,15	29,64	14,9	78,4	35,1	64,55	0,027
Benz[a]anthracen	mg/kg suš.	0,353	49,20	37,66	15,0	66,1	32,2	37,62	0,248
Benzo[a]pyren	mg/kg suš.	0,303	36,35	30,40	11,1	60,0	32,6	20,43	0,248
Benzo[b]fluoranthen	mg/kg suš.	0,564	48,36	16,46	14,7	53,3	31,0	17,58	0,325
Benzo[ghi]perylen	mg/kg suš.	0,196	63,38	29,96	18,6	54,1	36,6	12,76	0,110
Benzo[k]fluoranthen	mg/kg suš.	0,215	41,78	25,19	15,7	66,4	34,1	23,50	0,108
Fluoranthen	mg/kg suš.	0,654	63,14	27,37	13,8	70,7	31,5	39,81	0,43
Fenanthren	mg/kg suš.	0,348	46,27	24,84	21,8	50,2	31,1	49,09	0,315
Chrysen	mg/kg suš.	0,369	66,75	27,51	13,1	56,7	31,5	36,62	0,217
Indeno[1,2,3-cd]pyren	mg/kg suš.	0,221	51,40	26,23	16,5	51,1	33,3	27,07	0,077
Naftalen	mg/kg suš.	0,126	86,42	18,19	11,2	88,0	38,4	48,93	0,173
Pyren	mg/kg suš.	0,51	62,74	25,51	11,1	65,3	33,6	34,89	0,501
Suma PAU	mg/kg suš.	3,86	42,18	21,48	21,9	63,2	35,2	31,02	2,81
Suma PAU (CHA6)	mg/kg suš.	2,33	42,52	37,86	15,5	44,4	31,3	-	-
Uhlovodíky C10 - C40	mg/kg suš.	202,2	70,98	38,35	8,1	55,5	27,3	16,95	2047
PCB, kongener 28	mg/kg suš.	3,01	54,56	48,13	12,6	56,1	31,6	29,93	0,0109
PCB, kongener 52	mg/kg suš.	1,31	40,53	38,16	15,3	44,3	30,5	24,43	0,0109
PCB, kongener 101	mg/kg suš.	0,76	37,49	33,08	17,1	42,1	30,3	6,03	0,0109
PCB, kongener 118	mg/kg suš.	0,332	42,74	38,28	16,0	48,2	32,2	20,99	0,0109
PCB, kongener 138	mg/kg suš.	1,30	42,31	37,32	15,0	48,0	31,5	14,62	0,011
PCB, kongener 153	mg/kg suš.	1,49	35,13	31,00	18,4	46,9	32,0	149,21	0,0112
PCB, kongener 180	mg/kg suš.	1,71	35,73	31,54	17,9	45,8	31,5	8,88	0,011
Suma PCB	mg/kg suš.	10,22	33,88	31,84	15,5	44,4	31,3	8,92	0,069
Suma PCB (CHA1)	mg/kg suš.	12,84	28,32	26,22	16,1	48,0	27,7	-	-
TOC	mg/kg suš.	42995	37,16	19,18	8,6	33,2	17,6	21,3	61890

V tabulce 9 je porovnání vypočítaných nejistot s rokem 2013.

6. ZÁVĚRY

Pro výpočty jednotlivých ukazatelů bylo použito výsledků z programů zkoušení způsobilosti vzorkování odpadu PT/S/Od/1/2017, dále PT/CHA/1a7/6/2017 a výsledků PT 2013 až 2017.

Z provedení experimentu lze konstatovat následující závěry:

- reálná celková rozšířená nejistota je podstatně vyšší než je v současné době udávána laboratořemi
- reálná celková rozšířená nejistota je vyšší i v porovnání s rokem 2013. Podobné nejistoty v porovnání s rokem 2013 jsou u TOC, PAU, As, Cr, Ni.
- odpad - kontaminovaná zemina, kamení byl velmi nehomogenní materiál, a proto nejistota odběru je ve většině případů větší nebo stejná než nejistota analýzy,
- porovnání rozdílů robustních průměru z PT a kontrolního vzorku u stanovených ukazatelů ve vodném výluhu je u pH, fluoridy, RL do 20 %. Největší rozdíl byl u DOC 58,5 %.
U kovů v pevném odpadu byly rozdíly do 10 % kromě Cd (18,5 %). U kadmia se jednalo o nižší koncentraci. Překvapivě dobré výsledky jsou u As v porovnání s minulými léty.
Vyšší rozdíly byly u stanovení uhlovodíků C₁₀-C₄₀ (51,5 %) a TOC (42,6%), ale u PAU jen 12,8 %.
Jednalo se o nehomogenní vzorek s nerovnoměrně rozprostřeným organickým znečištěním (železniční trať). I když kontrolní vzorky byly podle technickým možnostmi dobře zhomogenizované a vzorkovací skupiny správně odebíraly vzorek odpadu, přesto na výsledky měla vliv tato nehomogenita odpadu.
- porovnání rozdílů robustních průměru z PT a referenčního vzorku u As, Ni, V, Pb je do 10 %. Naopak u Cd laboratoře uváděly vyšší výsledky (+ 40 %).
- porovnáním výsledků zpracovaných ANOVOU a RANOVOU se potvrdilo, že robustní metody by se měly používat, když se objevují zřetelné odlehlé výsledky jako součást typického souboru vzorkovaných případů (DOC, fluoridy, PAU)
- laboratoře vybavené na lepší technické úrovni s dobře nastaveným vnitřním systémem kontroly kvality uvádějí nižší nejistoty měření, což je znevýhodňuje oproti laboratořím s vyšší nejistotou stanovenou velice často „kvalifikovaným odhadem“
- z hlediska reprezentativnosti a použití v legislativě je vhodné zpracovávat pro vyhodnocení maximálních nejistot soubory hodnot naměřených v rámci mezilaboratorních porovnávacích zkoušek.
- pro provedení vzorkování je velmi důležitý plán vzorkování, který zahrnuje účel, pro jaký je vzorkování prováděno.

Zjištění:

- celková rozšířená nejistota uváděná akreditovanými laboratořemi se téměř neliší pro odebraný vzorek odpadu vzorkovacími skupinami, pro vzorek odpadu, který připravil poskytovatel programu zkoušení způsobilosti a pro vzorek referenčního materiálu. Laboratoře provádějící analýzy tohoto vzorku tedy obecně neuvažují nejistoty odběru vzorků.
- nejistota uváděná laboratořemi je hodnota konstantní, není koncentračně závislá,
- nejistota vypočítaná z mezilaboratorního experimentu je pro většinu analytů významně vyšší než nejistota uváděná laboratořmi,

- z hlediska dalšího zlepšování laboratoří je vhodné se zaměřit na především organické ukazatele: DOC, PAU, EOX, uhlovodíky C₁₀-C₄₀, TOC.

Jako hlavní přínos vyhodnocení nejistot pomocí PT lze uvádět:

- robustnost souboru dat – různé techniky odběru, různé analytické techniky pro stanovení analytů využitelné pro zkušební laboratoře,

- nejistoty vypočítané s využitím dat PRM VII/7/17 jsou použitelné pro reálné stanovení nejistot sledovaných ukazatelů a v porovnání s výsledky úkolu PRM VIII/7/13 jsou u parametrů vyšší, protože na rozdíl od roku 2013, kdy se jednalo o bioplochu (odpad - únik pohonných hmot), byl tento odpad více nehomogenní, což se projevilo ve výsledcích PT.

7. LITERATURA

- [1] EURACHEM ČR: KVALIMETRIE 15. Nejistota měření vyplývající z odběrů vzorků: Metodická příručka s postupy. Pokyn EURACHEM/CITAC, ve spolupráci EUROLAB, Nordtest a UK RSC Analytical Methods Committee, Praha 2008
- [2] EUROLAB-CZ: Technická zpráva č. 1/2007 Revize nejistot měření: alternativní přístupy k vyhodnocení nejistot, Praha 2007
- [3] NORDTEST Technical Report 604: Uncertainty from sampling. NORDTEST 2007
- [4] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM). 2. Vydání, Geneva 1995
- [5] TNI 01 4109-3. Nejistoty měření – Část 3: Pokyn pro vyjádření nejistoty měření GUM: 1995) (Pokyn ISO/IEC 98-3). ÚNMZ Praha 2011
- [6] NORDTEST Technical Report 537: Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories NORDTEST 2003
- [7] ČSN ISO 21748 – Návod pro použití odhadů opakovatelnosti, reprodukovatelnosti a pravdivosti při odhadování nejistoty měření, ÚNMZ, srpen 2012
- [8] CSLab, spol. s r.o.: Zprávy z PT, Praha 2013 – 2017
- [9] Metodický pokyn č. 9 odboru odpadů Ministerstva životního prostředí k hodnocení vyluhovatelnosti odpadů (Věstník MŽP č. 12/2002)
- [10] Norma ČSN EN 14899 Vzorkování odpadů — Zásady přípravy programu vzorkování a jeho použití. ÚNMZ Praha 2006



V Praze, dne 16. 11. 2017

Ing. Alena Nižnanská

8. PŘÍLOHY